

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 762 679**

②① N° d'enregistrement national : **97 05210**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : G 01 N 27/12, H 01 L 21/84

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 28.04.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 30.10.98 Bulletin 98/44.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-  
MIQUE ETABLISSEMENT DE CARACT SCIENT TECH ET  
INDUST — FR.

⑦② Inventeur(s) : ARMAND FRANCK, PEREZ HENRY  
et PRADEAU JEAN PAUL.

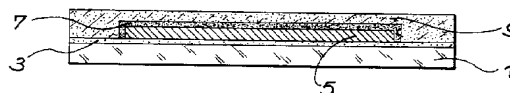
⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BREVATOME.

⑤④ PROCÉDE POUR AMÉLIORER LA STABILITÉ DANS LE TEMPS OU PERMETTRE LA MESURE DES  
PROPRIÉTÉS DE CONDUCTION ÉLECTRIQUE D'UN FILM DE MATÉRIAU ACTIF SUR UN SUBSTRAT  
ISOLANT, ET CAPTEUR CONDUCTIMÉTRIQUE OBTENU PAR CE PROCÉDE.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour améliorer la re-  
productibilité et la stabilité dans le temps ou permettre la  
mesure des propriétés de conduction électrique d'un film de  
matériau actif sur un substrat isolant, et capteur conducti-  
métrique obtenu par ce procédé.

Selon l'invention, on forme à l'interface entre le substrat  
(1) et le film de matériau actif (9), et à l'interface entre les  
électrodes (5) et le film (9) au moins une couche intercalaire  
(3, 7) de molécules liées de façon covalente au substrat ou  
aux électrodes. On obtient ainsi un meilleur contact électri-  
que et/ ou mécanique entre, d'une part, le substrat et le film  
et, d'autre part, le film et les électrodes.



FR 2 762 679 - A1



Procédé pour améliorer la stabilité dans le temps ou  
permettre la mesure des propriétés de conduction  
électrique d'un film de matériau actif sur un substrat  
isolant, et capteur conductimétrique obtenu par ce  
5 procédé.

## DESCRIPTION

### Domaine technique

10

La présente invention concerne un procédé pour  
améliorer le contact entre, d'une part, un substrat  
isolant muni d'électrodes métalliques minces et d'autre  
part, un film de matériau actif ayant des propriétés de  
15 conduction électriques.

Elle s'applique notamment à tous les domaines  
dans lesquels on exploite les propriétés de conduction  
électrique d'un matériau actif, organique, métallo-  
organique ou hybride (organique et minéral), disposé  
20 sous la forme de film mince au dessus d'un substrat  
isolant recouvert d'électrodes métalliques minces.  
Parmi les dispositifs exploitant les propriétés de  
conduction électrique d'un film mince, on peut citer  
les capteurs chimiques conductimétriques et les  
25 composants électroniques de type transistor à effet de  
champ.

Dans ces dispositifs, le matériau actif est  
sous la forme d'un film mince réalisé par exemple, par  
la technique de Langmuir-Blodgett, par greffage  
30 covalent, par dépôt séquentiel de couches auto-  
assemblées, par chimisorption ou par toute autre  
technique classique de dépôt de films minces. Ce film  
est disposé sur un substrat isolant muni d'électrodes

métalliques minces, qui permettent de réaliser la mesure de conductivité.

### Etat de la technique antérieure

5

Un dispositif de ce type est par exemple décrit dans la référence 1 : EP-A-0 251 934. Dans ce dispositif, un substrat isolant de fluorine est revêtu d'électrodes de carbone et d'un film formé d'une ou  
10 plusieurs couches monomoléculaires d'un matériau actif constitué par un complexe à transfert de charge de TCNQ, un sel de TCNQ ou un précurseur. Une mesure de la résistance électrique du film est effectuée par l'intermédiaire des électrodes de carbone en vue de  
15 détecter des espèces moléculaires ou ioniques en contact avec le film. Pour améliorer le transfert des couches monomoléculaires sur le substrat, on peut déposer tout d'abord des couches monomoléculaires constituées par exemple d'acide oméga-tricosénoïque.

20

Les problèmes rencontrés avec ce type de dispositif concernent la reproductibilité des mesures de conductivité et la stabilité dans le temps. En effet, les matériaux actifs utilisés dans ces dispositifs, qui sont des composés organiques, métallo-  
25 organiques ou hybrides aux applications potentielles très vastes, doivent être sous la forme de films très minces et leur utilisation dans des dispositifs munis d'électrodes minces de contact est sévèrement limitée par les phénomènes d'instabilité dans le temps du  
30 dispositif et aussi par la grande dispersion des caractéristiques électriques enregistrées sur une même série de dispositifs. Ces problèmes sont d'autant plus

aigus que les densités de courant mises en jeu sont généralement faibles.

Par ailleurs, dans les domaines de l'auto-assemblage et du greffage de matériaux à base de composés organiques, métallo-organiques ou hybrides, des mesures électriques sur de telles structures disposées sur un substrat isolant recouvert d'électrodes minces sont pour le moment en théorie impossibles à réaliser.

L'invention a précisément pour but de résoudre ce problème de dispersion et d'instabilité dans le temps, des mesures électriques effectuées sur de tels matériaux et de permettre de plus la réalisation de telles mesures sur des structures auto-assemblées disposées sur un substrat isolant muni d'électrodes métalliques.

#### **Exposé de l'invention**

Ainsi, l'invention a pour objet un procédé pour améliorer la stabilité dans le temps ou permettre la mesure des propriétés de conduction électrique d'un film de matériau actif disposé sur un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques, qui consiste à réaliser à l'interface entre le substrat isolant et le film de matériau actif et à l'interface entre les électrodes et le film de matériau actif, au moins une couche monomoléculaire intercalaire constituée de molécules organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre le film de matériau actif et les

électrodes métalliques et entre le film de matériau actif et le substrat.

Selon l'invention, la couche intercalaire disposée entre le substrat et le film de matériau actif permet de contrôler la nature et la qualité de l'interface réalisé entre le substrat et le film, et entre les électrodes et le film. Selon l'invention, par la mise en place de cette couche intercalaire liée de façon covalente au substrat et aux électrodes, on peut rendre les surfaces du substrat et des électrodes identiques du point de vue de leur propriétés physico-chimiques grâce à la présence des groupes organiques capables d'améliorer le contact avec le film de matériau actif. Cette couche intercalaire permet ainsi d'assurer un dépôt plus homogène du matériau actif sur toute la surface du substrat. Plus précisément, si les deux surfaces sont identiques d'un point de vue physico-chimique, on réduit de façon notable les discontinuités du matériau actif dans les zones où l'on passe du substrat aux électrodes. Si dans le cas de matériaux réalisés par dépôt à la tournette ou par la technique Langmuir-Blodgett ceci est de l'ordre de l'amélioration, ce point devient central lorsqu'il s'agit de réaliser des matériaux par greffage ou auto-assemblage.

La présence de cette couche intercalaire permet aussi d'améliorer la qualité du contact mécanique entre le substrat et les électrodes, d'une part, et le matériau actif, d'autre part.

En effet, les différences de coefficients de dilatation entre le substrat minéral et un matériau organique ou mixte sont certainement en partie à l'origine des difficultés rencontrées pour réaliser une

mesure électrique fiable sur les matériaux organiques ou mixtes.

Enfin, la présence de cette couche permet d'améliorer la qualité du contact électrique entre le  
5 substrat et le matériau actif.

Cette couche peut être formée de molécules identiques ou comporter des molécules différentes. Lorsqu'elle est constituée de molécules différentes, celles-ci sont généralement de deux types et disposées  
10 de la façon suivante :

Les premières molécules sont situées à l'interface entre le substrat et le film de matériau actif et les secondes sont situées à l'interface entre les électrodes métalliques et le film de matériau  
15 actif.

Cette disposition permet de tenir compte de la nature différente du substrat isolant et des électrodes métalliques pour établir des liaisons covalentes entre le substrat et les premières molécules et entre les  
20 électrodes et les secondes molécules.

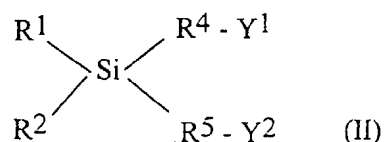
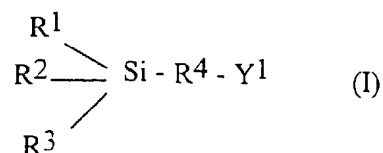
Généralement, le substrat isolant est en un matériau comportant de la silice, par exemple en silice pure, en silice fondue, en quartz ou en verre, et les premières molécules sont liées au substrat par  
25 l'intermédiaire d'atomes de silicium. Dans ce cas, les premières molécules peuvent être des dérivés de silane ou de siloxane qui ont la propriété de pouvoir se fixer par une liaison covalente de type siloxane sur le substrat.

30 Généralement, les électrodes métalliques sont en métal noble, par exemple en or, en platine, ou en alliage à base d'or ou de platine, et une liaison covalente peut être établie entre les secondes

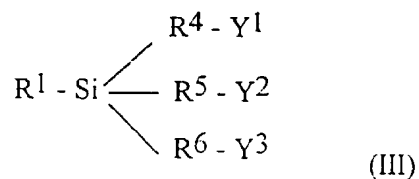
molécules et les électrodes par l'intermédiaire d'atomes de soufre ou d'azote.

Avantageusement, les premières molécules répondent à l'une des formules suivantes :

5



:



10 dans lesquelles :

- $\text{R}^1$  représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
- $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent indépendamment un atome d'halogène, un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ;
- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, amine, ester et urée ; et
- $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  et  $\text{Y}^3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $\text{CH}_3$ ,

20

$\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COCl}$ , et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

Dans ces formules, les groupes alkyle ou alcoxy utilisés ont de préférence 1 ou 2 atomes de carbone.

5 Dans ces formules, le groupe  $\text{R}^1$  et éventuellement les groupes  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  sont des groupes partants qui permettent l'accrochage du silicium sur le substrat. Les groupes  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$  et  $\text{Y}_3$  sont des groupes qui améliorent les propriétés de contact ou permettent  
10 d'autres réactions.

Parmi les groupes  $\text{Y}$  mentionnés, on trouve des groupes hydrophobes ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , phényle), des groupes hydrophiles ( $\text{COOH}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$  et  $\text{SH}$ ) et des groupes capables de réagir avec le matériau actif, par exemple  
15 par complexation dans le cas d'un groupe pyridyle ou triazole, ou par réaction de condensation dans le cas d'un groupe  $\text{NH}_2$  ou  $\text{COOH}$ .

Le choix des groupes  $\text{Y}_1$ ,  $\text{Y}_2$  et  $\text{Y}_3$  dépend en particulier de la technique utilisée ultérieurement  
20 pour le dépôt du matériau actif. Pour la technique de Langmuir-Blodgett, c'est essentiellement le caractère hydrophile ( $\text{Y}=\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ , ...) ou hydrophobe ( $\text{Y}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , phényle,...) qui intervient. Pour le greffage covalent et la technique d'auto-assemblage, la nature  
25 de  $\text{Y}$  dépendra du type de réaction envisagée. Par exemple, pour une réaction de condensation avec un acide carboxilique  $\text{Y}$  sera une amine ; pour une complexation sur un métal  $\text{Y}$  pourra être une pyridine ou un triazole.

30 Lorsque  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent un atome de chlore et que l'on veut introduire dans les premières molécules de formule I, II ou III, un groupe hydrophile, il est préférable d'utiliser au départ une



première molécule dans laquelle Y1 représente CH=CH<sub>2</sub>, puis de modifier chimiquement les molécules par réaction du groupe allyle avec un réactif capable d'introduire en bout de chaîne un groupe hydrophile  
 5 COOH, OH, SH ou NH<sub>2</sub>. Des réactions de ce type peuvent être effectuées par les techniques décrites dans la référence 2 : Wasserman et al, Langmuir, 1989, 5, pages 1074-1087.

Les secondes molécules qui sont adaptées à être  
 10 fixées sur les électrodes métalliques en métal noble, sont généralement des molécules de thiol, de bisulfure ou d'amine répondant aux formules suivantes :



15

dans lesquelles :

- R<sup>9</sup> représente SH ou NH<sub>2</sub>,
- R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup> représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés  
 20 linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, amine, ester et urée ; et
- Y'1, Y'2 et Y'3 représentent indépendamment un atome  
 25 d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi CH<sub>3</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, CN, NCO, NCS, OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, COCl, et les groupes phényle, triazole imidazole et pyridyle.

Dans ce cas, l'accrochage des molécules sur les électrodes se fait par l'intermédiaire de liaisons  
 30 S-métal ou N-métal.

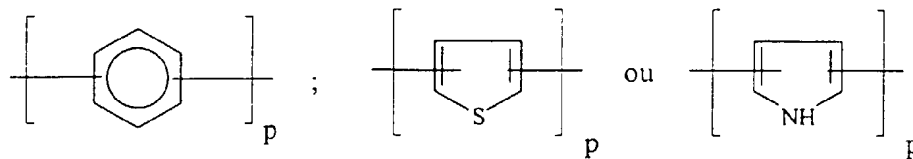
Le choix des molécules répondant aux formules (IV) et (V) utilisées dépend également de la technique qui sera utilisée ultérieurement pour le dépôt du film

de matériau actif. Ainsi, si ce matériau est déposé par la technique de Langmuir-Blodgett, le(s) groupe(s) Y' seront choisis pour être hydrophiles ou hydrophobes.

Dans le cas où le film de matériau actif est  
 5 déposé par greffage covalent ou par la technique d'auto-assemblage, la nature des groupes Y' dépendra du type de réaction envisagée. Ainsi, si l'on veut effectuer une réaction de condensation entre le matériau actif et la couche intercalaire, Y' pourra  
 10 être un groupe amine si le matériau actif comporte un groupe acide carboxylique. Si la réaction envisagée est une réaction de complexation sur un métal, le(s) groupe(s) Y' pourront être un ligand capable de complexer ce métal, par exemple un groupe pyridyle ou  
 15 triazole.

Dans les formules (I) à (V) données ci-dessus, les groupes espaceurs utilisables pour R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup> peuvent être en particulier des groupes de formule (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> avec n étant un nombre entier de 1 à 30, de  
 20 préférence de 1 à 17.

On peut aussi utiliser des groupes constitués par des oligomères de formules :



25

avec  $p$  étant un nombre entier de 1 à 6.

ou des groupes hydrocarbonés aliphatiques comportant un ou plusieurs substituants amide, urée, amine ou ester.

Selon un premier mode de réalisation du procédé  
 30 de l'invention permettant d'assurer la formation d'une

couche intercalaire composée de deux types de molécules, le procédé comprend les étapes successives suivantes :

- a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche monomoléculaire desdites premières molécules organiques liées de façon covalente au substrat et comportant au moins un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif,
  - b) dépôt des électrodes planes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,
  - c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche monomoléculaire desdites secondes molécules liées de façon covalente auxdites électrodes et comportant au moins un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif, et
  - d) dépôt du film de matériau actif sur l'ensemble formé par le substrat et les électrodes ainsi traités.
- Dans ce mode de réalisation du procédé de l'invention, les premières et secondes molécules peuvent répondre aux formules (I) à (V) données ci-dessus. Dans le cas où le matériau actif est déposé par la technique de Langmuir-Blodgett, les groupes organiques Y et Y' des premières et secondes molécules peuvent être différents mais de préférence de nature analogue pour rendre les surfaces du substrat et des électrodes identiques du point de vue de leur propriétés physico-chimiques. Ces groupes organiques peuvent être des groupes hydrophobes ou des groupes hydrophiles. Dans le cas de réalisation d'une structure auto-assemblée, les groupes Y et Y' doivent être identiques afin de réagir avec le matériau actif qui

sera ensuite déposé ou avec d'autres couches intercalaires éventuelles pour former une structure auto-assemblée par des liaisons chimiques.

Les réactions peuvent être du type  
5 complexation, le groupe organique étant par exemple un ligand du complexe, ou du type condensation, par exemple pour former une liaison ester amide etc.

Selon une variante de ce premier mode de réalisation du procédé de l'invention, on choisit les  
10 premières molécules pour favoriser l'adhésion des électrodes métalliques en métal noble sur le substrat et améliorer la stabilité dans le temps de l'ensemble.

Dans ce cas, on utilise comme premières molécules, un silane ou siloxane substitué par un  
15 groupe hydrophile, amine ou thiol, par exemple des molécules de formule (I), (II) ou (III) avec le(s) Y représentant un groupe  $\text{NH}_2$  ou  $\text{SH}$ , qui sont capables d'établir des liaisons de covalence avec les électrodes qui seront déposées sur le substrat traité.

20 Ce mode de réalisation du procédé de l'invention est adapté à la réalisation d'un état de surface hydrophile sur le substrat isolant et sur les électrodes métalliques.

Dans cette variante, le procédé de l'invention,  
25 comprend les étapes successives suivantes :

- a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche des premières molécules comportant un groupe hydrophile, par exemple amine ou thiol,
- b) dépôt sur certaines zones du substrat ainsi  
30 traité des électrodes métalliques,
- c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche des secondes molécules comportant un groupe

organique hydrophile, choisi par exemple parmi OH, SH, NH<sub>2</sub> et COOH, et

d) dépôt d'un film de matériau actif sur l'ensemble ainsi traité.

5           Le choix dans ce procédé d'un silane ou siloxane comportant des groupes SH ou NH<sub>2</sub> permet d'améliorer l'adhérence des électrodes métalliques déposées sur le substrat traité. Cette propriété d'adhérence améliorée est décrite en particulier dans  
10 la référence 3 : Goss et al, Analytical Chemistry, vol 63, n°1, 1991, pages 85 à 88.

Les molécules utilisées dans cette variante de mise en oeuvre du premier mode de réalisation de l'invention peuvent répondre aux formules (I) à (V)  
15 précitées avec le(s) Y représentant NH<sub>2</sub> ou SH et le(s) Y' représentant OH, COOH, NH<sub>2</sub> ou SH

Selon un second mode de réalisation du procédé de l'invention, on fixe sur le substrat et sur les électrodes une couche intercalaire constituée d'un seul  
20 type de molécules en réalisant les étapes successives suivantes :

a') dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche de silane ou siloxane substitué par un groupe amine ou thiol, jouant le rôle de promoteur  
25 d'adhérence des électrodes métalliques sur le substrat,

b') dépôt des électrodes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,

c') dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche de molécules organiques liées aux électrodes par  
30 des atomes de soufre ou d'azote,

d') oxydation de l'ensemble par de l'ozone pour éliminer les molécules organiques sur le substrat et les électrodes,

e') dépôt sur l'ensemble d'une couche monomoléculaire de molécules organiques de silane ou siloxane comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif, et

f') dépôt du film de matériau actif sur l'ensemble ainsi traité.

Dans l'étape a') de ce procédé, les molécules organiques utilisées pour améliorer l'adhérence des électrodes métalliques sur le substrat, peuvent répondre aux formules (I) à (III) précitées.

Dans l'étape c') de ce procédé, on dépose sur les électrodes des molécules organiques du type thiol, amine ou bisulfure telles que les molécules répondant aux formules (IV) ou (V), comme dans les modes de réalisation précédemment décrits, puis on soumet l'ensemble à un traitement d'oxydation par de l'ozone, ce qui a pour effet de détruire les molécules organiques. Dans l'étape suivante e'), on peut toutefois déposer non seulement sur le substrat isolant mais sur les électrodes métalliques des molécules organiques, constituées par des silanes ou siloxanes et établir des liaisons covalentes non seulement entre ces molécules et le substrat, mais aussi entre ces molécules et les électrodes.

On peut aussi utiliser dans l'étape e') des molécules de formule (I), (II) ou (III) et obtenir un état de la surface uniforme sur le substrat et les électrodes.

On suppose que le dépôt de silane ou siloxane sur les électrodes métalliques est rendu possible par le traitement d'oxydation précédent, après formation

d'une liaison covalente avec des atomes de soufre ou d'azote.

Ce second mode de réalisation du procédé de l'invention convient en particulier à la réalisation de structures auto-assemblées car on peut établir des liaisons chimiques entre les molécules déposées lors de l'étape e') et un matériau actif dont on veut mesurer les propriétés électriques.

Pour mettre en oeuvre le procédé de l'invention, les étapes de dépôt de silane ou siloxane sur le substrat isolant peuvent être effectuées par des méthodes classiques telles que celles décrites dans la référence 3 mentionnée précédemment et les références 4 et 5 : Brzoska et al, Nature, vol 360, 1992, pages 719-721 et McGovern et al, Langmuir, 1994, vol 10, n°10, pages 3607-3614.

Celle-ci consiste généralement à immerger le substrat dans une solution du silane ou siloxane dans un solvant approprié. Celui-ci est de préférence apolaire, par exemple toluène dans le cas des silanes. La température utilisée dépend du silane ou siloxane utilisé.

Le dépôt des électrodes métalliques peut être effectué également par des techniques classiques telles que celles habituellement utilisées pour la réalisation d'électrodes minces, par exemple l'évaporation sous-vide ou la pulvérisation cathodique.

Le dépôt des molécules du type thiol, disulfure ou amine peut être effectué en utilisant les techniques classiques décrites dans la référence 6 : Bain et al, Am. Chem. Soc., 1989, 111, pages 321-335.

Dans la dernière étape du procédé, on peut utiliser divers matériaux actifs, par exemple des

composés amphiphiles susceptibles d'être déposés par la technique de Langmuir-Blodgett comme les complexes à transfert de charge amphiphiles, les complexes de TCNQ, les éthylène-dithiotétrathiofulvalènes (EDF-TTF), des porphyrines, des porphyrazines, ou plus généralement tout matériau capable d'avoir des propriétés de conduction électrique. Ce dépôt peut aussi être effectué par d'autres techniques, par exemple par greffage covalent, par dépôt séquentiel de couches auto-assemblées, par dépôt à la tournette, par dépôt par immersion ,etc.

D'autres caractéristiques et avantage de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemple de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

#### **Brève description des dessins**

La figure 1 est une représentation schématique en coupe verticale d'un capteur conductimétrique obtenu par le procédé de l'invention.

La figure 2 est un histogramme représentant la résistance de 10 capteurs identiques conformes à l'invention.

La figure 3 illustre à titre comparatif les résultats obtenus dans le cas de 10 capteurs identiques ne comportant pas la couche intercalaire de l'invention,

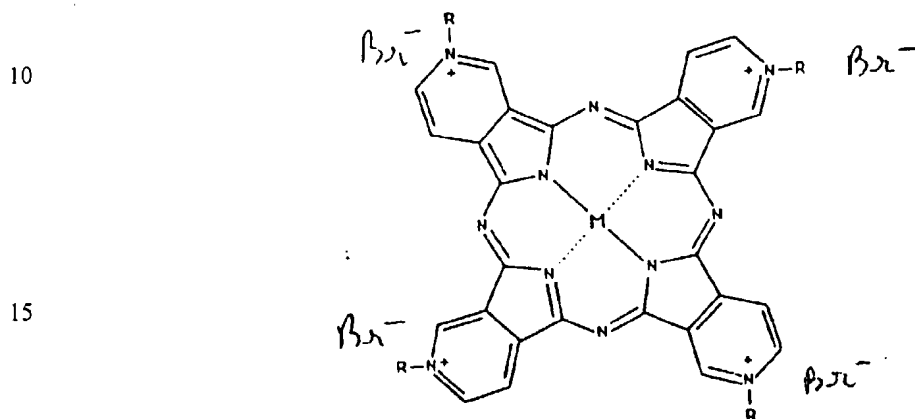
la figure 4 est un diagramme représentant les mesures de résistance électrique effectuées sur 4 échantillons en fonction du temps en jour, et

la figure 5 illustre les résultats obtenus dans les mêmes conditions sur 6 échantillons différents ne



comportant pas de couches intercalaires comme dans l'invention.

Les exemples qui suivent, illustrent la fabrication de capteurs conformes à l'invention, en partant d'un substrat de verre de 1 cm de large sur 3,5 cm de long, et en utilisant un matériau actif constitué par une tétrapyrindino-phthalocyanine amphiphile répondant à la formule suivante :



dans laquelle R représente le groupe octadécyle et M représente Cu.

20

### Exemple 1

Dans cet exemple, on suit le premier mode de réalisation de l'invention, en effectuant les étapes suivantes :

#### 25 1) Silanisation du substrat

La molécule utilisée pour cette silanisation est de l'octadécyl-trichlorosilane.

Tout d'abord, on nettoie soigneusement le substrat au moyen de savon basique, puis on le rince 10 fois à l'eau déminéralisée. On le rend ensuite hydrophile par traitement dans une solution piranha qui est un mélange d'eau oxygénée et d'acide sulfurique dans un rapport 3 : 7 en volume, à une température de

30

150°C pendant 1 heure, puis on le rince 10 fois à l'eau déminéralisée et on le sèche sous azote dans une étuve à 100°C.

On trempe ensuite le substrat ainsi traité dans  
5 une solution contenant  $10^{-3}$  mol/l d'octadécyltrichlorosilane dans du toluène, pendant 30 minutes à la température ambiante.

On obtient ainsi un substrat modifié par une  
couche de molécules comportant des terminaisons  
10 hydrophobes.

#### 2) Dépôt des électrodes en or

Ceci est réalisé par les techniques classiques d'évaporation sous vide et on dépose ainsi des électrodes d'or interdigitées de 500 Å d'épaisseur qui  
15 sont formées de 20 peignes de 5 mm de longueur et 150 µm de large, séparés de 150 µm.

#### 3) Fonctionnalisation des électrodes

Dans cette étape, on dépose sur les électrodes en or du dodécane thiol. Ceci est réalisé en trempant  
20 le substrat recouvert des électrodes dans une solution à  $10^{-3}$  mol/l de dodécane thiol dans de l'éthanol, pendant 12 heures, à la température ambiante. On obtient ainsi une liaison des molécules avec les électrodes d'or, ces molécules comportant une terminaison hydrophobe comme  
25 le silane fixé précédemment sur le substrat.

#### 4) Dépôt du matériau actif

Le dépôt de ce matériau est réalisé par la technique de Langmuir-Blodgett comme il est décrit dans la référence 7 : Palacin S. et Barraud A. , 1991,  
30 Colloids and Surfaces, 52, pages 123-146. On dépose ainsi 10 couches pour obtenir une épaisseur de 200 Å.

La figure 1 illustre en coupe verticale le capteur ainsi obtenu.

Sur cette figure, on voit le substrat 1 en verre recouvert de la couche 3 des premières molécules d'octadécyltrichlorosilane et de l'électrode 5 en or. Cette électrode est elle-même recouverte de la couche 7 de dodécaneethiol et du film 9 du matériau actif recouvrant l'ensemble.

Un capteur selon l'art antérieur ne comporterait pas les couches 3 et 7.

On détermine ensuite sur 10 capteurs préparés de manière identique la résistance électrique du film de matériau actif en appliquant entre les électrodes une tension de 1 volt, à l'air et à la température ambiante.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 2. Sur cette figure, on voit que sur les 10 échantillons testés, 5 présentent une résistance de  $1,5 \cdot 10^9$  ohms, 3 présentent une résistance de  $1 \cdot 10^9$  ohm, et 2 présentent une résistance de  $2 \cdot 10^9$  ohms.

La dispersion des résultats est donc faible.

Sur la figure 3, on a représenté à titre comparatif les résultats obtenus avec un substrat identique à celui de l'exemple 1 recouvert d'électrodes d'or comme dans l'exemple 1 et d'un film de matériau actif identique à celui de l'exemple 1 mais sans la couche intercalaire (7).

La figure 3 représente les résultats obtenus. Sur cette figure, on voit que 3 échantillons présentent une résistance de  $3 \cdot 10^9$  ohms et que les autres échantillons se répartissent sur des valeurs inférieures pour 4 échantillons et supérieures pour 3 échantillons. La dispersion des résultats est donc très importante par rapport à ce que l'on obtient avec l'invention.

**Exemple 2**

Dans cet exemple, on suit la variante du premier mode de réalisation de l'invention pour obtenir une couche à terminaison hydrophile.

5 Dans ce cas, on prépare le substrat comme dans l'exemple 1, puis on dépose sur celui-ci une couche de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane en suivant le mode opératoire décrit par Goss et al dans la référence 3 : Analytical Chemistry, 1991, 63, pages 85-88.

10 Dans ce but, on trempe le substrat dans une solution constituée par 400 g de propanol et 10 g d'eau contenant 10 g de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane.

On dépose ensuite sur le substrat ainsi traité des électrodes d'or en opérant comme dans l'exemple 1,  
15 puis on revêt ces électrodes d'une couche de bis(2-hydroxyéthyl)disulfure en immergeant le substrat dans une solution à  $10^{-3}$  mol/l de ce disulfure dans l'éthanol, pendant environ 24 heures à une température voisine de 20°C. On obtient ainsi un substrat  
20 comportant des terminaisons hydrophiles (thiol) et des électrodes comportant également des terminaisons hydrophiles (OH).

Le substrat ainsi traité peut être utilisé pour réaliser le dépôt du film de matériau actif en suivant  
25 le même mode opératoire que dans l'exemple 1.

On réalise de cette façon quatre échantillons et on détermine la résistance de chacun en fonction du temps (en jours). Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 3 qui représente l'évolution de R/R0 en  
30 fonction du temps (en jours). R est la résistance au temps t et R0 est la résistance initiale.

Sur cette figure, on ne voit qu'une seule courbe qui correspond aux quatre échantillons testés.

Ils se comportent donc tous de la même façon avec une faible dérive en fonction du temps.

Sur la figure 5, on a représenté à titre comparatif les résultats du même test effectué sur six échantillons n'ayant pas subi le traitement de l'invention pour réaliser une couche intercalaire entre le substrat, les électrodes et le film de matériau actif.

Dans ce cas, on remarque que les six échantillons se comportent différemment (courbes 1 à 6) et que les variations de résistance sont très importantes en fonction du temps.

Il est clair que la réalisation, conformément à l'invention, d'une couche intercalaire liée de façon covalente au substrat et aux électrodes et comportant des groupes hydrophiles en surface améliore de façon importante la stabilité du capteur en fonction du temps.

### 20 Exemple 3

Dans cet exemple, on suit le second mode de réalisation du procédé de l'invention, c'est-à-dire que l'on effectue une étape complémentaire d'oxydation, après modification du substrat et des électrodes respectivement par un silane et par un thiol, et que l'on dépose ensuite sur l'ensemble une couche de dodécane-thiol.

Les premières étapes du procédé consistent à traiter le substrat, puis à réaliser le dépôt des électrodes métalliques et la fonctionnalisation des électrodes métalliques en utilisant pour la silanisation du substrat du (3-mercaptopropyl)-triméthoxysilane comme dans l'exemple 2 et en modifiant

ensuite les électrodes par du dodécane-thiol, comme dans l'exemple 1. On obtient ainsi un substrat recouvert de molécules de silane comportant en surface un groupe SH et d'électrodes en or recouvertes de dodécane-thiol.

5           On procède alors à une oxydation par de l'ozone en effectuant cette oxydation dans un appareil formant de l'ozone par irradiation UV à partir d'oxygène, pendant une demi-heure. Dans ces conditions, les chaînes hydrocarbonées des composés organiques déposés  
10 précédemment sont détruites et on peut procéder ensuite à un dépôt de silane sur l'ensemble du substrat et des électrodes en réalisant la silanisation par de l'octadécyl trichlorosilane, comme dans l'exemple 1.

          On constate alors que la surface des électrodes  
15 comme la surface du substrat présentent de mauvaises propriétés de mouillabilité avec l'eau, l'angle de contact avec l'eau étant de  $115^\circ$  sur le verre et de  $110^\circ$  sur l'or. Ce résultat confirme que l'on a obtenu une modification homogène de la totalité de la surface  
20 du substrat par l'octadécyl-trichlorosilane.

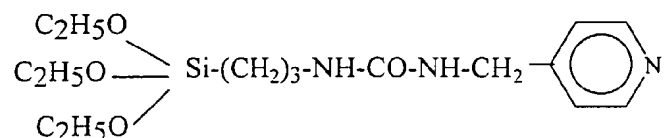
#### Exemple 4

Cet exemple illustre la réalisation d'une structure auto-assemblée hybride sur laquelle il est  
25 possible de mesurer une conductivité électrique.

Dans ce but, on utilise le second mode de réalisation de l'invention et on suit le mode opératoire de l'exemple 2 pour déposer sur le substrat en verre de l'exemple 1 une couche de (3-mercaptopropyl)triméthoxy-silane, puis des électrodes d'or et  
30 une couche de bis(2-hydroxyéthyl)disulfure.

On procède alors à une oxydation de l'ensemble par de l'ozone comme dans l'exemple 3.

Après cette oxydation, on dépose sur l'ensemble une couche d'un siloxane de formule :



5

par immersion dans une solution à  $10^{-3}$  mol/l de ce composé dans du toluène anhydre, pendant 24 heures.

Ce composé, le 1-(3-(triéthoxysilyl)propyl)-3-(pyridine-4-méthyl)urée a été synthétisé comme suit.

10

Dans une solution de 1 ml de 4-méthylaminopyridine (0,01 mol) dans 15 ml de chloroforme anhydre, on ajoute 2,5 ml de 3-isocyanatopropyltriéthoxysilane (0,01 mol). La réaction se fait à la température ordinaire, sous agitation et sous atmosphère d'azote, pendant 5 heures. Le solvant est éliminé sous vide et le solide brut est recristallisé plusieurs fois à froid dans du diéthyldéther.

15

On dépose ensuite une phtalocyanine ou une porphyrine comportant en son centre un métal complexable par la pyridine, par immersion de l'ensemble dans une solution  $10^{-3}$  M de la phtalocyanine ou porphyrine pendant 6 heures.

20

On peut ainsi déterminer les caractéristiques électriques de la structure auto-assemblée sur le substrat muni de ses électrodes.

25

## REFERENCES

- Référence 1 : EP-A-0 251 934.
- 5 Référence 2 : Wasserman et al, Langmuir, 1989, 5,  
pages 1074-1087.
- Référence 3 : Goss et al, Analytical Chemistry, vol 63,  
n°1, 1991, pages 85-88.
- 10 Référence 4 : Brzoska et al, Nature, vol 360, 1992,  
pages 719-721.
- Référence 5 : McGovern et al, Langmuir, 1994, vol 10,  
15 n°10, pages 3607-3614.
- Référence 6 : Bain et al, Am. Chem. Soc., 1989, 111,  
pages 321-335.
- 20 Référence 7 : Palacin S, Barraud A., 1991, Colloids and  
Surfaces, vol 52, pages 123-146.



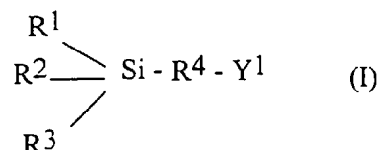
## REVENDICATIONS

1. Procédé pour améliorer la stabilité dans le temps ou permettre la mesure des propriétés de conduction électrique d'un film de matériau actif déposé sur un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques, caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser à l'interface entre le substrat isolant et le film de matériau actif et à l'interface entre les électrodes et le film de matériau actif, au moins une couche intercalaire constituée de molécules organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact mécanique et/ou électriques entre le film de matériau actif et les électrodes métalliques et entre le film de matériau actif et le substrat.

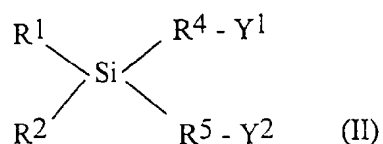
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les molécules de la couche intercalaire située à l'interface entre le substrat et le film de matériau actif, dites premières molécules, sont différentes des molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre les électrodes métalliques et le film de matériau actif, dites secondes molécules.

3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel lesdites premières molécules sont liées au substrat isolant par l'intermédiaire d'atomes de silicium, et les secondes molécules sont liées aux électrodes par l'intermédiaire d'atomes de soufre ou d'azote.

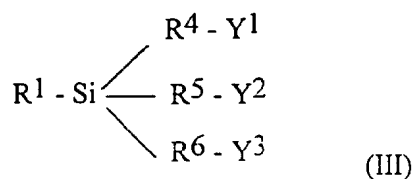
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel les premières molécules répondent à l'une des formules suivantes :



5



:



10 dans lesquelles :

- $\text{R}^1$  représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
- $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent indépendamment un atome d'halogène, un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ;
- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, ester, amine et urée ; et
- $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  et  $\text{Y}^3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $\text{CH}_3$ ,

20

$\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COCl}$ , et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

5 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les premières molécules répondent à la formule (I) avec  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentant un atome de chlore et  $\text{Y}^1$  représentant  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , et dans lequel on modifie ensuite chimiquement les molécules organiques déposées sur le substrat par réaction du groupe  $\text{CH}=\text{CH}_2$  avec un réactif capable d'introduire en bout de chaîne un  
10 groupe  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$  ou  $\text{NH}_2$ .

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel lesdites secondes molécules sont des molécules de thiol, de bisulfure ou d'amine répondant à l'une des formules suivantes :

15



dans lesquelles :

- $\text{R}^9$  représente  $\text{SH}$  ou  $\text{NH}_2$ ,
- 20 -  $\text{R}^{10}$  et  $\text{R}^{11}$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi  $\text{O}$ ,  $\text{S}$  et  $\text{N}$  et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide,  
25 ester, amine et urée ; et
- $\text{Y}'^1$ ,  $\text{Y}'^2$  et  $\text{Y}'^3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CONH}_2$ ,  $\text{COCl}$ , et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

30

7. Procédé selon la revendication 4 ou 6 dans lequel  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^{10}$  et/ou  $\text{R}^{11}$  représentent un groupe de formule  $(\text{CH}_2)_n$  avec  $n$  étant un nombre entier de 1 à 30.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, comprenant les étapes successives suivantes :

- 5 a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche monomoléculaire desdites premières molécules organiques liées de façon covalente au substrat et comportant au moins un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif,
- 10 b) dépôt des électrodes planes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,
- c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche monomoléculaire desdites secondes molécules liées de façon covalente auxdites électrodes et
- 15 comportant au moins un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif, et
- d) dépôt du film de matériau actif sur l'ensemble formé par le substrat et les électrodes ainsi traités.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 2 à 7, comprenant les étapes successives suivantes :

- 25 a) dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche des premières molécules comportant un groupe hydrophile pour promouvoir l'adhérence des électrodes sur le substrat,
- b) dépôt sur certaines zones du substrat ainsi traité des électrodes métalliques,
- c) dépôt sur les électrodes métalliques d'une
- 30 couche des secondes molécules comportant un groupe organique hydrophile, et
- d) dépôt d'un film de matériau actif sur l'ensemble ainsi traité.

10. Procédé selon la revendication 1, comprenant les étapes successives suivantes :

5 a') dépôt sur un substrat isolant comprenant de la silice d'une couche de silane ou siloxane substitué par un groupe amine ou thiol, jouant le rôle de promoteur d'adhérence des électrodes métalliques sur le substrat,

b') dépôt des électrodes métalliques sur certaines zones du substrat ainsi traité,

10 c') dépôt sur les électrodes métalliques d'une couche de molécules organiques liées aux électrodes par des atomes de soufre ou d'azote,

d') oxydation de l'ensemble par de l'ozone pour éliminer les molécules organiques sur le substrat et les électrodes,

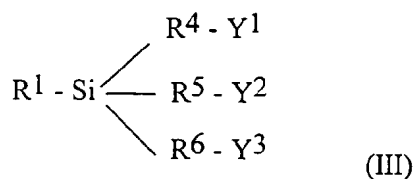
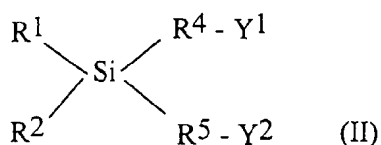
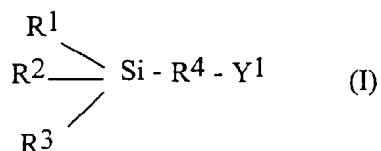
15 e') dépôt sur l'ensemble d'une couche monomoléculaire de molécules organiques de silane ou siloxane comportant un groupe organique capable d'améliorer les propriétés de contact avec le film de matériau actif, et

20 f') dépôt du film de matériau actif sur l'ensemble ainsi traité.

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel les molécules utilisées dans l'étape a') et e') répondent à l'une des formules suivantes :

25

30



5

dans lesquelles :

- $\text{R}^1$  représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
- $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent indépendamment un atome d'halogène, un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ou un groupe alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ;
- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, ester, amine et urée ; et
- $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  et  $\text{Y}^3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ , CN, NCO, NCS, OH, SH,  $\text{NH}_2$ , COOH,  $\text{CONH}_2$ , COCl, et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

20

12. Procédé selon l'une quelconque secondes des revendications 10 et 11, dans lequel les molécules

utilisées dans l'étape c') répondent à l'une des formules suivantes :



5

dans lesquelles :

- $R^9$  représente SH ou  $NH_2$ ,
- $R^{10}$  et  $R^{11}$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant  
10 contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou des substituants choisis parmi les groupes amide, ester, amine et urée ; et
- $Y'1$ ,  $Y'2$  et  $Y'3$  représentent indépendamment un atome  
15 d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $CH_3$ ,  $CH=CH_2$ , CN, NCO, NCS, OH, SH,  $NH_2$ , COOH,  $CONH_2$ , COCl, et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

13. Procédé selon la revendication 10, dans lequel les molécules organiques utilisées dans l'étape  
20 a') sont des molécules de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane, les molécules utilisées dans l'étape c') sont des molécules de bis(2-hydroxyéthyl) disulfure et les molécules utilisées dans l'étape e') sont des molécules d'octadécyl trichlorosilane ou de 1-(3-  
25 (triéthoxysilyl)propyl)-3-(pyridine-4-méthyl)urée.

14. Procédé selon la revendication 8, dans lequel les premières molécules sont des molécules d'octadécyl trichlorosilane et les secondes molécules sont des molécules de dodécane thiol.

30

15. Procédé selon la revendication 9, dans lequel les premières molécules sont des molécules de (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane et les secondes

molécules sont des molécules de bis(2-hydroxy éthyl)disulfure.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel le matériau actif  
5 est une porphyrine amphiphile.

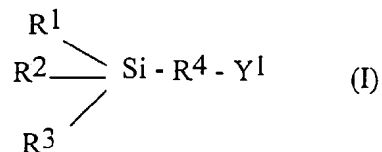
17. Capteur conductimétrique comportant un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques minces et recouvert d'un film de matériau actif organique ou organo-minéral, en  
10 contact avec le substrat et avec les électrodes, caractérisé en ce qu'il comprend de plus à l'interface entre le substrat et le film de matériau actif et à l'interface entre les électrodes et le film de matériau actif, au moins une couche monomoléculaire intercalaire  
15 constituée de molécules organiques liées de façon covalente au substrat ou aux électrodes, lesdites molécules comportant un groupe organique améliorant les propriétés de contact mécanique et/ou électrique entre le film de matériau actif et les électrodes métalliques  
20 et entre le film de matériau actif et le substrat.

18. Capteur selon la revendication 17, dans lequel le groupe organique des molécules de la couche intercalaire est choisi parmi les groupes hydrophiles, les groupes hydrophobes et les groupes formant une  
25 liaison chimique avec le matériau actif.

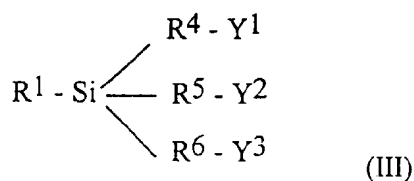
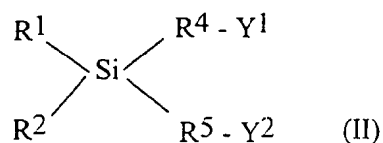
19. Capteur selon la revendication 17 ou 18, dans lequel les molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre le substrat et le film de matériau actif, dites premières molécules, sont  
30 différentes des molécules de la couche intercalaire situées à l'interface entre les électrodes et le film de matériau actif, dites secondes molécules.



20. Capteur selon la revendication 19, dans lequel les premières molécules répondent à l'une des formules suivantes :



5



10 dans lesquelles :

- $\text{R}^1$  représente un atome d'halogène ou un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$ ,
- $\text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  représentent indépendamment un atome d'halogène, un groupe alcoxy en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ou un groupe
- 15 alkyle en  $\text{C}_1$  à  $\text{C}_4$  ;
- $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  et  $\text{R}^6$  représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou
- 20 des substituants choisis parmi les groupes amide, ester, amine et urée ; et
- $\text{Y}^1$ ,  $\text{Y}^2$  et  $\text{Y}^3$  représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi  $\text{CH}_3$ ,

CH=CH<sub>2</sub>, CN, NCO, NCS, OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, COCl, et les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

21. Capteur selon la revendication 19 ou 20, dans lequel les secondes molécules répondent à l'une  
5 des formules suivantes :



dans lesquelles :

- 10 - R<sup>9</sup> représente SH ou NH<sub>2</sub>,
- R<sup>10</sup> et R<sup>11</sup> représentent indépendamment une simple liaison ou des groupes espaceurs hydrocarbonés linéaires, aliphatiques ou aromatiques, pouvant contenir des hétéroatomes choisis parmi O, S et N et/ou
- 15 des substituants choisis parmi les groupes amide, ester, amine et urée ; et
- Y'1, Y'2 et Y'3 représentent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe organique choisi parmi CH<sub>3</sub>, CH=CH<sub>2</sub>, CN, NCO, NCS, OH, SH, NH<sub>2</sub>, COOH, CONH<sub>2</sub>, COCl, et
- 20 les groupes phényle, triazole, imidazole et pyridyle.

22. Capteur selon l'une quelconque des revendications 17 à 21, dans lequel le substrat est un matériau à base de silice et les électrodes sont en métal noble.

- 25 23. Structures auto-assemblées comprenant un substrat isolant muni sur certaines zones de sa surface d'électrodes métalliques minces, l'ensemble étant recouvert d'une couche intercalaire de molécules capables d'établir des liaisons chimiques, d'une part,
- 30 avec les électrodes et le substrat et, d'autre part, avec un matériau actif.

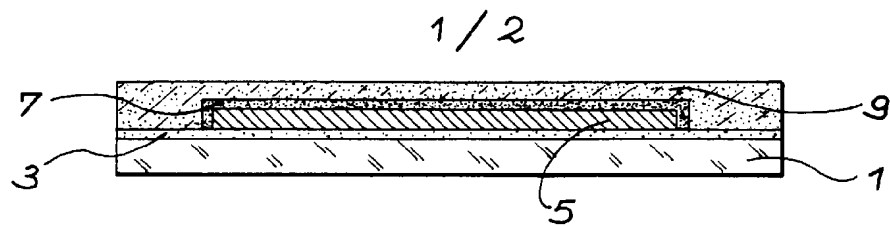


FIG. 1

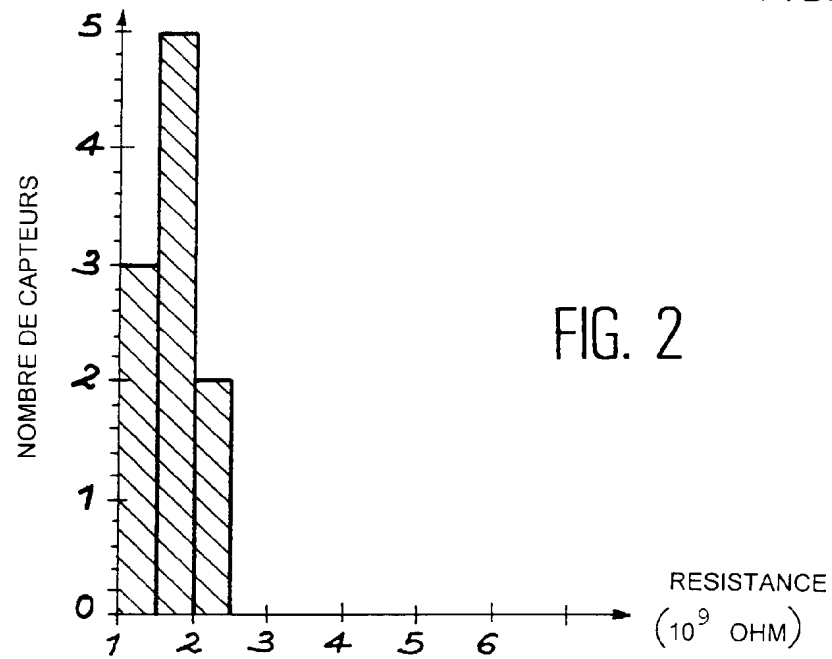


FIG. 2

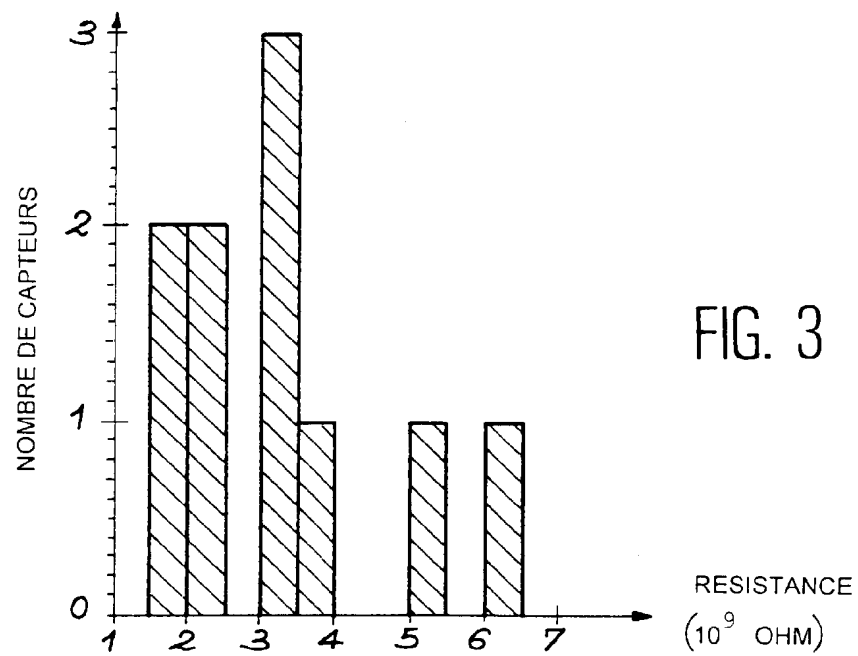
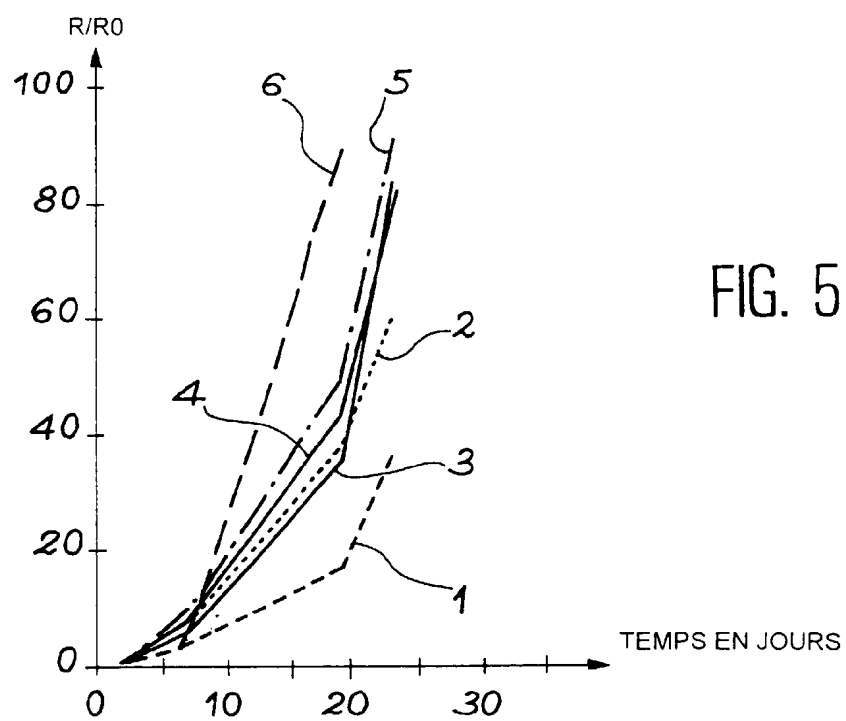
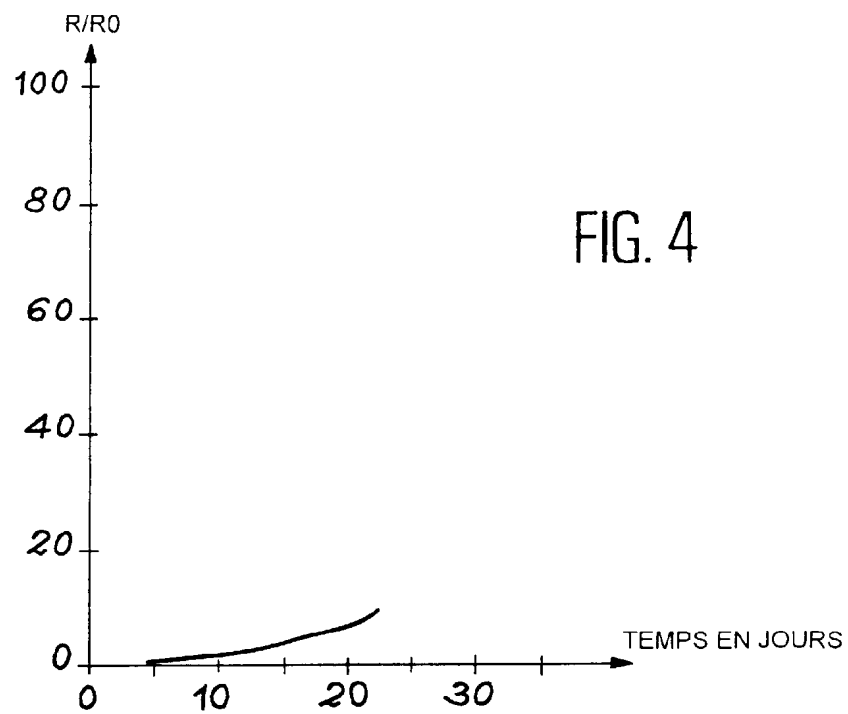


FIG. 3

2/2



2762679

REPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 547648  
FR 9705210

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	US 4 871 680 A (BARRAUD ET AL.) * abrégé * * colonne 5, ligne 62 - colonne 6, ligne 7; figure 1 * ---	1,17
A	US 4 443 781 A (COMMISARIAT A L'OHTA ET AL.) * abrégé * * colonne 2, ligne 55 - colonne 3, ligne 42; figure 1 * ---	1,17
A	US 4 638 286 A (NICHOLS) * abrégé * * colonne 1, ligne 45 - ligne 55 * -----	1,17
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		G01N
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
12 janvier 1998		Kempf, G
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

2

EPO FORM 1503 83.82 (P04C13)